

553,792

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/094352 A1(51) 国際特許分類: C07C 29/19, 29/145, 35/08, 35/36,  
45/00, 49/303, 49/323 // B01J 23/46, C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004499

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 30 日 (30.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-115094 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP  
特願2003-299181 2003 年 8 月 22 日 (22.08.2003) JP  
特願 2003-421700  
2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-  
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区  
霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白井 誠之 (SHI-  
RAI, Masayuki) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城  
野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研  
究所東北センター内 Miyagi (JP). ロード, チャンドラ  
シェクハールバサント (RODE, Chandrashekhar Vas-  
ant) [IN/IN]; 411008 プネ ホミ バハロード 国立化学研  
究所内 Pune (IN). ジョシ, ウディ ダットパン (JOSHI,  
Uday Dattopant) [IN/IN]; 431601 ナンデッド ネタジス  
パーシチャンドラボーズ大学内 Nanded (IN). 鳥居 一  
雄 (TORII, Kazuo) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合  
研究所東北センター内 Miyagi (JP). 佐藤 剛史 (SATO,  
Takafumi) [JP/JP]; 〒9838551 宮城県仙台市宮城野区  
苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研  
究所東北センター内 Miyagi (JP).(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒1030022 東京  
都中央区日本橋室町1丁目6番1号 真洋ビル6階 Tokyo  
(JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF HYDROGENATING PHENOL

(54) 発明の名称: フェノール類の水素化方法

(57) Abstract: A novel method for industrially advantageously hydrogenating a phenol. The method of phenol hydrogenation comprises subjecting a phenol to a hydrogenation reaction in the presence of carbon dioxide which participates in the reaction, and is characterized by using a supported rhodium and/or ruthenium catalyst to thereby efficiently hydrogenate the phenol at a lower temperature than in conventional methods. The method may be characterized in that carbon dioxide having a temperature of 20 to 250°C and a pressure of 0.1 to 50 MPa is used as the carbon dioxide. The method may be further characterized by using hydrogen under the conditions of a temperature of 20 to 250°C and a pressure of 0.1 to 50 MPa. A phenol hydrogenation process which uses no harmful organic solvents and is environmentally less harmful can be realized.

(57) 要約: 本発明は、工業的に有利にフェノール類を水素化するための新しいフェノール類の水素化方法を提供するものであり、本発明は、二酸化炭素を反応に関与させたフェノール類の水素化反応において、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いることによって、従来方法より低い反応温度で効率良くフェノール類を水素化することを特徴とするフェノール類の水素化方法、二酸化炭素として、温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の二酸化炭素を用いることを特徴とする上記方法、及び温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の条件下の水素を用いることを特徴とする上記方法に関する。有害な有機溶媒を使用しない環境調和型のフェノール水素化プロセスを実現できる。

WO 2004/094352 A1

## 明細書

## フェノール類の水素化方法

## 5 技術分野

本発明は、工業的に重要なフェノールの水素化プロセスを有害な有機溶媒を使用しない環境調和型プロセスで実施することを可能とする新しいフェノール類の水素化方法に関するものであり、更に詳しくは、例えば、超臨界条件下の二酸化炭素等の二酸化炭素と高活性のロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いて、従来技術より低い反応温度で、触媒の活性低下を防いで、フェノール類を効率良く水素化する方法に関するものである。本発明は、フェノール水素化プロセスによるフェノール水素化物の製造技術の分野において、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒と二酸化炭素を反応に関与させることによって、低い反応温度で、高効率にフェノール類の水素化反応を進行させることを可能とする新規製造技術を提供するものである。例えば、フェノールの水素化によって得られるシクロヘキサノンとシクロヘキサノールは、アジピン酸やε-カプロラクタムの原料として工業的に極めて重要な物質である。本発明は、これらの工業的に重要な物質を効率良く生産することを可能とするとともに、従来のフェノール水素化プロセスにおける問題点を抜本的に解消することを可能とする新規フェノール類の水素化方法を提供するものとして有用である。

## 背景技術

25 6,6-ナイロンの原料であるアジピン酸及び6-ナイロンの原料であるε-カプロラクタムは、世界規模でそれぞれ年間220万トン及び3

70万トン製造されている。

アジピン酸は、工業的に、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールあるいはその混合物を硝酸で酸化することにより得られる。一方、 $\epsilon$ -カプロラクタムは、シクロヘキサノンからオキシム化したシクロヘキサノンオキシムの転位反応によって得られている。そして、これらのシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを含むKAオイルは、シクロヘキサン酸化プロセスやフェノール水素化プロセスによって製造されており、KAオイルの生産量は、年間500万トンと報告されている（石油化学プロセス、石油学会編、講談社、144～148頁（2001））。

- 10      しかし、これらのプロセスのうち、シクロヘキサン酸化プロセスでは、20%程度の高次酸化物が生成し、その処理が問題となっている。一方、フェノール水素化プロセスでは、担持パラジウム触媒を用いた気相法によって、フェノール等を130～180℃の温度範囲で反応させて、フェノールのベンゼン環を水素化してKAオイルが得られている（N. Mahata and V. Vishwanathan, Journal of Catalysis, 196, 262-270 (2000)）。このフェノールの水素化方法は、反応温度が高いため、反応中に炭素質物質が表面に堆積することによって触媒が失活しやすい欠点があり、反応を低温化することが課題となっている。また、二酸化炭素と5%パラジウム触媒を用いて、250～400℃及び（CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>）  
15      ）圧力120 barの反応条件で、水素化反応によって、メタクレゾールから3-メチルシクロヘキサノンと3-メチルシクロヘキサノールを合成する方法が提案されている（特表2000-508653号公報）。しかし、この種の水素化方法には、脱酸素反応が起きて、官能基が離脱してメチルシクロヘキサンやトルエンの様な不要な副産物が生成する  
20      という欠点が認められる。また、これらの水素化方法に使用されている触媒の担持金属がパラジウムに限定されているため、反応温度を下げた

り、あるいは活性や選択性等の特性向上が困難になってきており、新たな高活性の金属触媒の開発が求められている。

#### 発明の開示

5 前述したように、従来のフェノール水素化プロセスは、反応温度が高いため、触媒活性の低下が起こり易かったり、あるいは不要な副生成物が得られる等の欠点があり、反応温度の低温化が要望されている。また、従来のフェノール水素化プロセスは、触媒に用いられる金属がパラジウムに限定されているため、選択性等の反応制御を更に進展させるのが  
10 困難である欠点を有していた。このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、これらの問題点を抜本的に解決すべく長年鋭意検討を重ねた結果、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒と二酸化炭素を反応に関与させることによって反応温度を低下させ、且つ高効率でフェノール類の水素化反応が進行することを見出し、本発明を完成する  
15 に至った。

本発明は、二酸化炭素とロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いて、フェノール類を効率良く水素化することを可能とする新規フェノール類の水素化方法を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記フェノール類の水素化プロセスにより、例えば  
20 、シクロヘキサノンとシクロヘキサノール等の化合物を、低い反応温度で、且つ高効率に製造する方法を提供することを目的とするものである。

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。  
25

(1) 二酸化炭素を用いてフェノール類を水素化する方法において、二

酸化炭素を用いてロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の存在下でフェノール類と水素を反応させて、フェノール類を水素化することを特徴とするフェノール類の水素化方法。

(2) 反応温度 20～250℃で水素化させることを特徴とする前記 (

5 1) に記載のフェノール類の水素化方法。

(3) 反応圧力 0.2～100 MPa で水素化させることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載のフェノール類の水素化方法。

(4) 触媒として、活性炭担持ロジウム触媒、アルミナ担持ロジウム触媒及び活性炭担持ルテニウム触媒から選ばれた少なくとも一種の担持触媒を用いることを特徴とする前記 (1) から (3) に記載のフェノール類の水素化方法。

(5) 二酸化炭素として、温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の二酸化炭素を用いることを特徴とする前記 (1) から (4) に記載のフェノール類の水素化方法。

15 (6) 温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の条件下の水素を用いることを特徴とする前記 (1) から (5) のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

(7) 二酸化炭素として、超臨界条件下の二酸化炭素を用いることを特徴とする前記 (1) から (6) のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

(8) フェノール類の存在下で、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、フェノール類の転化率及び／又はフェノール類の水素化化合物の選択率を制御することを特徴とする前記 (1) から (7) のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

25 (9) フェノール類の非存在下で、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、シクロヘキサノン誘導体を水素化してフェノール類の水素化化合物

の選択率を制御することを特徴とする前記（１）から（８）のいずれかに記載のフェノールの水素化方法。

（１０）フェノール類の転化率が１００％に到達した後、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、フェノール類の水素化化合物の選択率を制御  
5 することを特徴とする前記（１）から（９）のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

（１１）フェノール類として、フェノール又はクレゾールを用いることを特徴とする前記（１）から（１０）のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

10 （１２）クレゾールとして、メタークレゾール、オルトークレゾール及びパラークレゾールの少なくとも一種を含むクレゾールを用いることを特徴とする前記（１１）に記載のフェノール類の水素化方法。

（１３）フェノール類として、ナフトールを用いることを特徴とする前記（１）から（１０）のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

15 （１４）フェノール類の水素化物が、シクロヘキサノン誘導体類又はシクロヘキサノール誘導体類であることを特徴とする前記（１）から（１３）のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

（１５）シクロヘキサノン誘導体類が、シクロヘキサノン、メタ－メチルシクロヘキサノン、オルト－メチルシクロヘキサノン、パラ－メチルシクロヘキサノン又はテトラロンであり、シクロヘキサノール誘導体類  
20 が、シクロヘキサノール、メタ－メチルシクロヘキサノール、オルト－メチルシクロヘキサノール、パラ－メチルシクロヘキサノール、１，２，３，４－テトラヒドロナフトール、５，６，７，８－テトラヒドロナフトール又はデカヒドロナフトールであることを特徴とする前記（１４）  
25 ）に記載のフェノール類の水素化方法。

（１６）二酸化炭素を用いてシクロヘキサノン誘導体類を水素化する方

法において、二酸化炭素を用いてロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の存在下、反応温度 20～250℃及び反応圧力 0.2～100 MPa でシクロヘキサノン誘導体類と水素を反応させて、シクロヘキサノン誘導体類を水素化することを特徴とするシクロヘキサノン誘導体類の水素化方法。

(17) フェノール類の非存在下で、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、シクロヘキサノール誘導体類の選択率を制御することを特徴とする前記(16)に記載のシクロヘキサノン誘導体の水素化方法。

(18) シクロヘキサノン誘導体類が、シクロヘキサノン、メターメチルシクロヘキサノン、オルトメチルシクロヘキサノン、パラメチルシクロヘキサノン又はテトラロンであり、シクロヘキサノール誘導体類が、シクロヘキサノール、メターメチルシクロヘキサノール、オルトメチルシクロヘキサノール、パラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフトール、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフトール又はデカヒドロナフトールであることを特徴とする前記(16)又は(17)に記載のシクロヘキサノン誘導体類の水素化方法。

次に、本発明について更に詳細に説明する。

20 本発明の説明を容易にするために、以下、フェノール、水素、二酸化炭素及び活性炭担持ロジウム触媒を、反応温度 80℃に設定した内容積 50 ml の反応容器に導入してフェノールを水素化する場合を例にとって詳細に説明する。

本発明者らが、種々の実験を経て開発した本発明のフェノール類の水素化方法は、例えば、80℃の反応温度の反応容器内で二酸化炭素とロジウム及び／又はルテニウム担持触媒を用いてフェノールと水素を約 2

時間で反応させて、フェノールを水素化してシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを従来の反応温度より低い温度条件で合成することを可能とするフェノール類の水素化方法である。

- 本発明で基質原料として用いられるフェノール類としては、好適には、芳香族炭化水素核の水素原子を水酸基で置換した芳香族ヒドロキシ化合物が例示される。本発明では、これらのフェノール類を単にフェノールという場合もある。その水酸基の数に応じて1価フェノール、2価フェノール、3価フェノール等のように称し、2価以上を多価フェノール又はポリフェノールと称する。1価フェノールとしては、フェノール（ヒドロキシベンゼン）、クレゾール、チモール、カルバクロール等があげられる。2価フェノールとしては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール等があげられる。3価フェノールとしては、ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン等があげられる。
- フェノール類としては、その他、ベンゼン核2個をもつ2価のビスフェノールA、ナフタレン核を有する1価のナフトール、2価のビナフトール、アントラセン核をもつアントロール、アントラヒドロキノン等もあげられる。通常、フェノールは、石炭酸とも呼ばれ、ヒドロキシベンゼンに相当し、フェノール類の代表的なものである。クレゾールは、水酸基とメチル基の位置関係から、オルトクレゾール、メタクレゾール及びパラクレゾールの3種の異性体が存在する。ナフトールは、水酸基の置換位置によって1-ナフトールと2-ナフトールの2種の異性体が存在する。ここに示したフェノール類は、本発明に有効に用いることができるが、これらに制限されるものではない。
- フェノール類を水素化することによってフェノール類の水素化物が得られる。フェノール類の水素化物としてはシクロヘキサノン誘導体類及



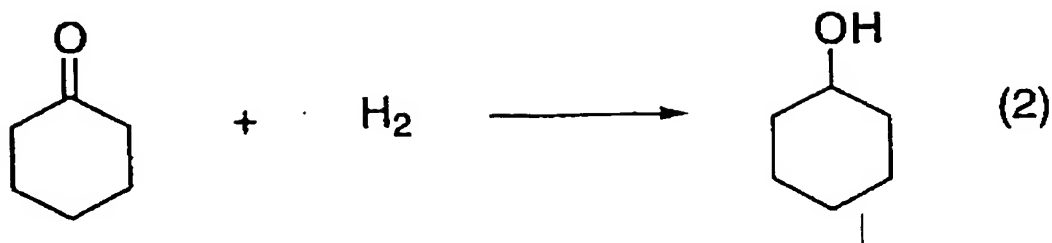
びシクロヘキサノール誘導体類が挙げられる。フェノール類の水素化物の水素化反応が不完全で二重結合やC O結合が残っている物は本発明の原料として用いることができ、例えば、シクロヘキサノン为原料とした水素化反応によってシクロヘキサノールを得ることができる。シクロヘキサノン誘導体類としては、例えば、シクロヘキサノン、メターメチルシクロヘキサノン、オルトメチルシクロヘキサノン、パラメチルシクロヘキサノン、テトラロン、デカロン等がある。また、シクロヘキサノール誘導体類としては、例えば、シクロヘキサノール、メターメチルシクロヘキサノール、オルトメチルシクロヘキサノール、パラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフトール、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフトール、デカヒドロナフトール等を挙げる  
5  
10

本発明によるフェノール類の水素化方法の具体例として、例えば、フェノールの水素化について、フェノールを水素化してシクロヘキサノンとシクロヘキサノールを合成する反応式を、下記の式(1)及び式(2)に示す。

化1



20 化2



本発明のフェノール類の水素化方法においては、上記式（１）に示されるように、１個のフェノールのベンゼン核に４個の水素原子が付加して部分的水素化反応が進行してシクロヘキサノンが合成される。更に、

- 5 上記式（２）に示されるように、１個のシクロヘキサノンに２個の水素原子が付加すれば、完全な水素化反応となり、シクロヘキサノールが得られる。フェノールの水素化反応は逐次反応で進行し、最初にシクロヘキサノンが生成し、更に、シクロヘキサノンの水素化反応が進捗し、シクロヘキサノールが合成されることが考えられる。

- 10 シクロヘキサノンは、６－ナイロンの原料として、また、シクロヘキサノールは、６，６－ナイロンの原料として用いられるため、用途に対応してそれぞれを選択的に合成することは重要である。そのための触媒開発が期待されている。

- 本発明のフェノール類の水素化反応では、触媒として、ロジウム及び  
15 /又はルテニウムの担持触媒を好適に用いることができる。触媒中に上記のロジウム及びルテニウム中の少なくとも１種類以上の金属を含んでいれば本発明に有効に用いることができる。更に、これらのロジウム及びルテニウムに、P d、O s、I r、P tの白金族金属、N i、C o、F e、Z n、C u、M n、P b、C d、C r、A g、A u、H g、G a  
20 、I n、G e、S n、T i、A l、S i等の金属元素、C a、M g、S r、B aの２Ａ族元素、及び、L i、N a、K、R b、C sのアルカリ金属の中の少なくとも１種以上の金属元素を付加あるいは合金化して作

製した触媒を本発明に有効に用いることができる。

本発明において、ロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の担体としては、好適には、例えば、活性炭、アルミナ、マグネシア、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、チタニア、ゼオライト、粘土、カオリン、タルク、ペントナイト、あるいはこれらのゲル、ゾルを用いることができる。これらの適当な担体を混合して触媒に供しても良い。担体は、その表面に金属等の触媒活性点を分散させて高表面積の触媒としたり触媒の機械的強度を高めたりする目的で用いられる。担体は、反応を阻害したり触媒活性を阻害したりしないものであれば特に制限はなく、反応に対して触媒活性がある程度発現するものでも使用できる。

本発明に用いる触媒は、使用する前に、水素、窒素、アルゴン、二酸化炭素、酸素、空気などのガス気流中で加熱処理することにより活性化することが望ましい。その際の処理温度は、通常、50～700℃の範囲であり、好ましくは80～600℃の範囲であり、より好ましくは80～500℃の範囲であり、及び最も好ましくは100～500℃の範囲である。処理温度が50℃未満では吸着物質の脱着が不十分となるため好ましくない。また、処理温度が700℃を越えると触媒に含まれる担体の構造が壊れやすくなり、表面積が減少する傾向がでてくることや金属粒子の凝集が起こるので好ましくない。活性化処理の時間は、表面吸着物の量や処理温度により左右されるため特に限定されるものではないが、通常、0.1～100時間の処理時間が好適である。

次に、本発明の実施態様について説明する。本発明を実施するに際し、その反応方法は、バッチ式、セミバッチ式又は連続流通式の何れかの方法においても実施されうる。反応形態は、触媒を固体状態として、液相、気相、液－気混合相、固相、あるいは超臨界流体相の何れかの形態

でも、あるいは、これらの何れの組合せでも実施することもできる。例えば、触媒を固体状態として、液－気混合相、固－液－気混合相、液－超臨界液体混合相あるいは超臨界液体相の何れかの形態で実施することもできる。更に、常圧あるいは加圧の何れかの状態で実施することも可能である。反応効率的な観点から、好ましくは超臨界条件下の二酸化炭素を用いることが推奨されるが、本発明は、これに限定されるものでない。

反応温度は、20℃以上であれば特に限定されないが、好ましい反応温度範囲は20～250℃であり、より好ましい反応温度範囲は30～200℃であり、更により好ましい反応温度範囲は35～150℃であり、及び最も好ましい反応温度範囲は35～120℃である。反応温度が、あまりに低ければ反応速度は低下して、効率の良い製造方法とはならず、また、極端に高くなれば反応装置コストやランニングコストが増大し、あるいは望ましい生成物の選択率や収率を低下させたりして経済的な方法とはならない。

本発明では、水素と二酸化炭素が反応に用いられる。通常用いられる反応圧力範囲は0.1～150MPaであり、好ましい反応圧力範囲は0.2～100MPaであり、より好ましい反応圧力範囲は2～60MPaであり、更により好ましい反応圧力範囲は2～50MPaであり、及び最も好ましい反応圧力範囲は10.4～45MPaである。

更に、本発明を実施するにあたり、例えば、バッチ反応を実施する際には、その反応時間は、特に限定されないが、好ましくは1分～20時間であり、より好ましくは1分～10時間であり、更により好ましくは3分～5時間であり、及び最も好ましくは5分～3.5時間である。

水素化反応を実施するに際し、原料である水素とフェノール類の仕込み組成は、特に限定されないが、例えば、フェノールの水素化反応にお

いて高い転化率を達成するには、フェノールに対する水素のモル比を高くすることが望ましい（部分水素化の理論当量は、フェノールに対し、水素は2当量及び完全水素化の理論当量は、フェノールに対し、水素は3当量である）。本発明においては、フェノール類に対する水素のモル比は、通常、0.1～1000の範囲で実施されるが、1～500の範囲で実施されることが好ましく、2～200の範囲がより好ましく、2～100の範囲が更により好ましく、及び2～50の範囲が最も好ましい。勿論、本発明においては、これらの範囲の値のみに限定されるものではない。

10 本発明の水素化反応に用いられる水素の温度は20℃以上及び圧力は0.1MPa以上であれば一向に差し支えない。好ましい温度範囲は20～250℃であり、より好ましい温度範囲は30～200℃であり、更により好ましい温度範囲は35～150℃であり、及び最も好ましい温度範囲は35～120℃である。一方、水素の好ましい圧力範囲は0.1～50MPaであり、より好ましい圧力範囲は1～30MPaであり、更により好ましい圧力範囲は1～25MPaであり、及び最も好ましい圧力範囲は3～20MPaである。

本発明の水素化反応に関与させる二酸化炭素の温度は20℃以上及び圧力は0.1MPa以上であれば一向に差し支えない。二酸化炭素の好ましい温度範囲は20～250℃であり、より好ましい温度範囲は30～200℃であり、更により好ましい温度範囲は35～150℃であり、及び最も好ましい温度範囲は35～120℃である。一方、二酸化炭素の好ましい圧力範囲は0.1～50MPaであり、より好ましい圧力範囲は1～30MPaであり、更により好ましい圧力範囲は1～25MPaであり、及び最も好ましい圧力範囲は7.4～25MPaである。

25 本発明において、フェノール類及び水素を仕込む際に、二酸化炭素を導

入して反応に関与させるが、この場合、特に溶媒を使用する必要はない。しかしながら、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、アルコール類、ケトン類、水等の溶媒を用いてフェノール類を希釈して仕込んでも一向に差し支えない。

- 5      本発明において、触媒の使用量は、特に限定されないが、例えば、バッチ反応にて実施する場合には、原料であるフェノール類に対して重量%で0.01～200%の範囲の値を用いることができ、好ましくは、0.05～100%の範囲の値を用いることができ、より好ましくは0.05～50%の範囲の値を用いることができ、更に好ましくは0.1
- 10   ～30%の範囲の値を用いることができ、及び最も好ましくは0.1～10%の範囲の値を用いることができる。これらの値は、反応方式、反応条件、原料及び触媒等に応じて適宜設定されるが、あまりに触媒使用量が少ない場合には実質的に反応の進行が低下し、また、多い場合には接触等の効率を低下させたり、製造コストの増加につながる等のトラブル
- 15   ルが生じる恐れがある。

- 本発明を実施した後、通常、生成物は、水素及び二酸化炭素を放出した後、得られた混合溶液中に未反応原料等と共に含有されるが、通常の蒸留、抽出、晶出、カラム分離等の分離精製方法により目的の化合物を単離精製することができる。例えば、反応が終了した後、得られた生成
- 20   物は、未反応原料と共にメタノールで抽出して、ガスクロマトグラフィー質量分析装置、液体クロマトグラフ測定装置、ガスクロマトグラフ測定装置、NMR測定装置等によって生成物の同定や定量分析が行われ、水素化反応の転化率や選択性のデータが調べられる。また、生成物が固体の場合は、アセトン等による溶媒抽出によって触媒と分離でき、その後
- 25   、上記の手法に従って分析される。

    本発明において、例えば、フェノールの水素化によってシクロヘキサ

ノンとシクロヘキサノールが得られる。この反応を例にとって、転化率及び選択率に及ぼす操作条件の効果を説明する。反応温度は50～110℃の間ではフェノールの転化率は反応温度の上昇とともに高くなり、シクロヘキサノンの選択性が少しずつ向上する傾向が認められる。例えば、反応時間：10分、水素圧力：3MPa及び二酸化炭素圧力：10MPaの反応条件下では、50～110℃の間で反応温度が高くなるに従って、転化率は16～69%の間で増加し、及びシクロヘキサノンの選択率は58～75%の間で増加する傾向を示した。

また、反応時間が長くなるにつれ、フェノールの転化率が大きくなる傾向を示す。例えば、反応温度：80℃、水素圧力：3MPa及び二酸化炭素圧力：10MPaの反応条件下では、反応時間10～180分の間で、反応時間が長くなるに伴って、転化率の値は35～91%に増加する傾向を示した。しかしながら、シクロヘキサノンの選択率の値はほぼ67%で一定していることが判明した。一方、水素圧が9MPaと高い場合、反応温度：80℃、及び二酸化炭素圧力：10MPaの反応条件下では、反応は急速に進行し、10～30分で転化率は70～99%に達しているが、シクロヘキサノンの選択率の値は59～55%であり、大きな変化は認められない。反応時間60分では転化率は100%に到達し、シクロヘキサノンの選択率は22%に低下し、シクロヘキサノールの割合が急激に多くなっているのが認められた。これらの結果を考察すれば、本発明では、フェノールが存在する間はシクロヘキサノンの水素化反応はほとんど進行しないため、反応時間を長くしても転化率が増加するだけで、シクロヘキサノンの選択率は変化しないと推察される。転化率100%となり、反応系中にフェノールがなくなった時点で、シクロヘキサノンの水素化反応が進行してシクロヘキサノンの割合が急激に増加していくと考えられる。更に、触媒量を増加することによって

、シクロヘキサノールの選択性が大きくなっている。従って、反応温度、反応時間、触媒量等を変化させることによって、技術的及び経済的に最適な反応条件を選択できる。

一方、水素圧を一定にして、二酸化炭素圧力を変化させた場合、二酸化炭素圧力の上昇に伴ってフェノールの転化率は高くなり、及びシクロヘキサノンの選択率が減少する傾向を示す。例えば、反応温度：80℃及び反応時間：10分の条件下で、水素圧力：3 MPaと一定にした場合は、二酸化炭素圧力が0.1～25.3 MPaの間で、二酸化炭素圧力が高くなるに従って、転化率はやや増加する傾向を示し、一方、シクロヘキサノンの選択率は76～63%の間で減少する傾向を示した。

二酸化炭素圧力を一定にして、水素圧を上昇させた場合は、フェノールの転化率及びシクロヘキサノールの選択性が高くなる傾向を示す。例えば、反応温度：80℃及び反応時間：10分の条件で、二酸化炭素圧力を10 MPaと一定にした場合、水素圧力が1～9 MPaの間で、水素圧力が高くなるに伴って、転化率は14～70%の間で増加し、一方、シクロヘキサノンの選択率は76～59%の間で減少する傾向を示した。このように、本発明では、二酸化炭素圧力と水素圧を変化させることによって、フェノールの水素化反応の転化率とシクロヘキサノン及びシクロヘキサノールの選択率を調節することができる。

従来技術のフェノール水素化プロセスにより、例えば、アルミナ担持パラジウム触媒を用いて、フェノール／シクロヘキサン＝1／2（モル比）の混合溶液を水素気流中（水素／フェノール＝5.4（モル比））にフェノール流速：0.0135 mol/hourで導入して230℃で反応させて、フェノールを水素化した例では、流通反応開始時ではフェノール転化率77%でシクロヘキサノン98%及びシクロヘキサノール2%であった。しかしながら、この方法では、触媒上に炭素質物質が



堆積することによる転化率の活性低下が起こる欠点があり、転化率の値は反応開始30分後：63%、1時間後：55%、2時間後：44%及び8時間後：42%となっている。また、この方法では、フェノールだけを使用する実験操作が困難であり、有害なシクロヘキサンを溶媒として使用することが必要とされている（N. Mahata and V. Vishwanathan, Journal of Catalysis, 196, 262-270 (2000)）。

これに対して、本発明のフェノール類の水素化方法では、フェノール類の水素化反応を従来技術における反応温度を低下させて行うことが可能である。また、反応温度が低下することによって、触媒の活性低下を防ぐことができ、更に、新たなロジウム及び／又はルテニウム担持金属触媒をフェノール類の水素化反応に適用してフェノール類の水素化を高効率化でき、本発明は、従来技術の問題点を解消した新しいフェノール水素化プロセスを提供するものとして有用である。

## 15 発明の効果

本発明は、フェノール類の水素化方法に係るものであり、本発明により、（1）二酸化炭素を反応に関与させたフェノールの水素化反応において、ロジウム及び／又はルテニウムを担持した触媒を用いることによって、従来技術より反応温度を下げる事が可能となり、触媒の活性低下を防ぐことができる、（2）有害な有機溶媒を使用しない環境調和型のフェノールの水素化反応を提供できる、（3）新たな担持金属触媒をフェノール類の水素化反応に適用してフェノール水素化プロセスを高効率化でき、低コスト化を実現することができる、（4）反応に用いる触媒は固体であるから、生成物が液体の場合は、生成物から簡単に分離でき、蒸留や溶媒抽出などによって精製できる、（5）工業的に重要なフェノール類の水素化反応を環境調和型プロセスによって効率的に実施で

きる、という格別の効果が奏される。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。しかしながら、本実施例は、本発明の好適な例を説明したものであり、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

内容積 50 ml のステンレス製高圧反応装置にフェノール 0.02 モルと活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0228 g を入れ、圧力 10 MPa の水素及び圧力 10 MPa の二酸化炭素を導入して、反応温度 80 °C で 2 時間水素化反応を行った。反応終了後、水素と二酸化炭素を放出し、得られた生成物をメタノール抽出によって回収し、ガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 100 % であり、選択率はシクロヘキサノール 87 % 及びシクロヘキサノン 13 % であった。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒量を 0.0749 g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

20 (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品） 0.0749 g

25 反応温度：80 °C

反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は100%であり、選択率はシクロヘキサノール99%及びシクロヘキサノン1%であった。

5

### 実施例 3

実施例1と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を20分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

10 基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：10MPa

二酸化炭素圧力：10MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0228g

15 反応温度：80℃

反応時間：20分

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は49%であり、選択率はシクロヘキサノール50%及びシクロヘキサノン50%であった。

20

### 実施例 4

実施例1と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件を55℃に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

25 基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：10MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0228 g

反応温度：55℃

5 反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は53%であり、選択率はシクロヘキサノール83%及びシクロヘキサノン17%であった。

10 実施例5

実施例1と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件を45℃に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

基質原料：フェノール 0.02モル

15 水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0228 g

反応温度：45℃

20 反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は35.4%であり、選択率はシクロヘキサノール66%及びシクロヘキサノン34%であった。

25 実施例6

実施例1と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件5

5℃及び二酸化炭素圧力を20MPaに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

5 水素圧力：10MPa

二酸化炭素圧力：20MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0228g

反応温度：55℃

10 反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は87%であり、選択率はシクロヘキサノール65%及びシクロヘキサノン35%であった。

15 実施例7

実施例1と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件55℃及び水素圧力を6MPaに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

20 基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：6MPa

二酸化炭素圧力：10MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0228g

25 反応温度：55℃

反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は39%であり、選択率はシクロヘキサノール60%及びシクロヘキサノン40%であった。

5

#### 実施例 8

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒の再使用の可能性を調べるため、同一の触媒を再使用して転化率及び選択率の変化を調べた。以下に、反応条件を示す。

10 (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

15 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0228 g

反応温度：80℃

反応時間：2時間

20 試験結果を下表に示す。10回までの再使用試験において、フェノールの転化率、及びシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの選択率は殆んど変化せず、触媒活性の失活は認められなかった。

#### 試験結果

試験回数	フェノール			選択率 (%)	
	転化率 (%)	シクロヘキサノール	シクロヘキサノン		
25 1 回目	100	87	13		
2 回目	100	87	13		

22

3 回目	1 0 0	8 8	1 2
5 回目	1 0 0	8 7	1 3
1 0 回目	1 0 0	8 8	1 2

## 5 実施例 9

実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度条件を 55℃及び触媒を活性炭担持ルテニウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品）0.0639g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

## 10 (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：10 MPa

二酸化炭素圧力：10 MPa

15 触媒：活性炭担持ルテニウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0639 g

反応温度：55℃

反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 30% であり、選択率はシクロヘキサノール 95  
20 % 及びシクロヘキサノン 5% であった。

## 比較例 1

実施例 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒を活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品）0.0467g に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

## (反応条件)

23

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：10MPa

二酸化炭素圧力：10MPa

5 触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0467g

反応温度：55℃

反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、  
フェノールの転化率は1%であり、選択率はシクロヘキサノール46%  
10 及びシクロヘキサノン54%であった。

#### 比較例 2

実施例1と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒を活性炭担  
持白金触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品）0  
15 .0780gに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：10MPa

二酸化炭素圧力：10MPa

20 触媒：活性炭担持白金触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0780g

反応温度：80℃

反応時間：2時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、  
25 フェノールの転化率は1%であり、選択率はシクロヘキサノール3%及  
びシクロヘキサノン97%であった。



## 実施例 10

内容積 50 ml のステンレス製高圧反応装置にメタークレゾール 0.0185 モルと活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品）0.0455 g を入れ、水素：9 MPa 及び二酸化炭素：11 MPa を導入して、反応温度 55 °C で 2 時間水素化反応を行った。反応終了後、水素と二酸化炭素を放出し、得られた有機物をメタノール抽出によって回収し、ガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、メタークレゾールの転化率は 99 % であり、選択率はメターメチルシクロヘキサノール 17 % 及びメターメチルシクロヘキサノン 83 % であった。

## 実施例 11

実施例 9 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、基質をオルトクレゾール 0.0185 モルに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

## （反応条件）

基質原料：オルトクレゾール 0.0185 モル

水素圧力：9 MPa

20 二酸化炭素圧力：11 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品） 0.0455 g

反応温度：55 °C

反応時間：2 時間

25 得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、オルトクレゾールの転化率は 88 % であり、選択率はオルトメチル

シクロヘキサノール 69% 及び オルトーメチルシクロヘキサノン 31% であった。

### 実施例 12

- 5 実施例 9 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、基質をパラークレゾール 0.0185 モルに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

#### (反応条件)

基質原料：パラークレゾール 0.0185 モル

- 10 水素圧力：9 MPa

二酸化炭素圧力：11 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0455 g

反応温度：55℃

- 15 反応時間：2 時間

得られた生成物をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、パラークレゾールの転化率は 47% であり、選択率はパラメチルシクロヘキサノール 45% 及びパラメチルシクロヘキサノン 55% であった。

20

### 実施例 13

- 内容積 50 ml のステンレス製高圧反応装置に 1-ナフトール 0.2014 g と活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0205 g を入れ、圧力 3.0 MPa の水素  
25 及び圧力 16 MPa の二酸化炭素を導入して、反応温度 50℃ で 45 分間水素化反応を行った。反応終了後、水素と二酸化炭素を放出し、得ら

れた生成物をアセトン抽出によって回収し、ガスクロマトグラフィー質量分析装置を用いて分析した。1-ナフトールの転化率は79.5%であり、選択率は5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフトール72.8%、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフトール11.5%及びテトラリン4.6%であり、水素化反応の選択率は98.6%であった。また、副反応生成物であるテトラリン0.9%及びデカリン0.5%であり、1-ナフトールの脱水反応は1.4%であると考えられる。

#### 実施例 1 4

10 実施例 1 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、水素圧力を 3 MPa 及び反応時間を 10 分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

#### (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

15 水素圧力：3 MPa

二酸化炭素圧力：10.1 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5%、Wako Chemicals 製品） 0.0203 g

反応温度：80℃

20 反応時間：10 分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は35%であり、選択率はシクロヘキサノン68%及びシクロヘキサノール32%であった。

#### 25 実施例 1 5

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒を活性炭

担持ルテニウム触媒に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：3MPa

5 二酸化炭素圧力：10.1MPa

触媒：活性炭担持ルテニウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0206g

反応温度：80℃

反応時間：10分

10 得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は11%であり、選択率はシクロヘキサノン69%及びシクロヘキサノール31%であった。

比較例3

15 実施例14と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒を活性炭担持パラジウム触媒に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：3MPa

20 二酸化炭素圧力：10.1MPa

触媒：活性炭担持パラジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0196g

反応温度：80℃

反応時間：10分

25 得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は1%であり、選択率はシクロヘキサノン9

1 %及びシクロヘキサノール 9 %であった。

#### 比較例 4

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒をアルミ  
5 ナ担持白金触媒に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

#### (反応条件)

基質原料：フェノール 0. 0 2 モル

水素圧力：3. 1 M P a

二酸化炭素圧力：1 0 M P a

10 触媒：アルミナ担持白金触媒（金属担持量 5 %、W a k o C h e m i  
c a l s 製品） 0. 0 2 0 4 g

反応温度：8 0 °C

反応時間：1 0 分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その  
15 結果、フェノールの転化率は 1 %であり、選択率はシクロヘキサノン 7  
2 %及びシクロヘキサノール 2 8 %であった。

#### 実施例 1 6

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度を 7  
20 0 °Cに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

#### (反応条件)

基質原料：フェノール 0. 0 2 モル

水素圧力：3 M P a

二酸化炭素圧力：1 0. 1 M P a

25 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、W a k o C h e m  
i c a l s 製品） 0. 0 1 9 2 g

反応温度：70℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は28%であり、選択率はシクロヘキサノン

5 64%及びシクロヘキサノール36%であった。

#### 実施例17

実施例14と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度を60℃に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

10 (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：3MPa

二酸化炭素圧力：10MPa

15 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0201g

反応温度：60℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は20%であり、選択率はシクロヘキサノン

20 61%及びシクロヘキサノール39%であった。

#### 実施例18

実施例14と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度を50℃に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

25 (反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：3.1 MPa

二酸化炭素圧力：9.9 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0202 g

5 反応温度：50℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は16%であり、選択率はシクロヘキサノン58%及びシクロヘキサノール42%であった。

10

#### 実施例 19

実施例14と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応温度を110℃に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

（反応条件）

15 基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：3 MPa

二酸化炭素圧力：10.2 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0202 g

20 反応温度：110℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は69%であり、選択率はシクロヘキサノン75%及びシクロヘキサノール25%であった。

25 実施例14、16、17、18及び19におけるフェノールの水素化条件と転化率及び生成物の選択率との関係を表1に示す。反応時間：1

0分、水素圧力：3 MPa及び二酸化炭素圧力：10 MPaの反応条件下では50～110℃の間で、反応温度が高くなるに従って、転化率は16～69%の間で増加し、及びシクロヘキサノンの選択率は58～%の間で増加する傾向を示した。

5 表 1

試 料	反応温度 (℃)	転化率 (%)	シクロヘキサノン 選択率 (%)	シクロヘキサノール 選択率 (%)
実施例 18	50	16	58	42
実施例 17	60	20	61	39
実施例 16	70	28	64	36
実施例 14	80	35	68	32
実施例 19	110	69	75	25

基質原料：フェノール、水素圧力：3 MPa、二酸化炭素圧力：10 MPa、活性炭担持ロジウム触媒、反応時間：10分

## 実施例 20

- 10 実施例 14と同様に反応させて生成物を得た。ただし、水素圧力を1 MPaに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：1 MPa

- 15 二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0203g

反応温度：80℃

反応時間：10分

- 20 得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は14%であり、選択率はシクロヘキサノン76%及びシクロヘキサノール24%であった。



## 実施例 2 1

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、水素圧力を 6 MP a に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

## 5 (反応条件)

基質原料：フェノール 0. 0 2 モル

水素圧力：6 MP a

二酸化炭素圧力：1 0. 2 MP a

10 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、W a k o C h e m i c a l s 製品） 0. 0 2 0 8 g

反応温度：8 0 °C

反応時間：1 0 分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 5 7 % であり、選択率はシクロヘキサノン  
15 6 1 % 及びシクロヘキサノール 3 9 % であった。

## 実施例 2 2

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、水素圧力を 9 MP a に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

## 20 (反応条件)

基質原料：フェノール 0. 0 2 モル

水素圧力：9 MP a

二酸化炭素圧力：1 0. 4 MP a

25 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、W a k o C h e m i c a l s 製品） 0. 0 2 0 8 g

反応温度：8 0 °C

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は70%であり、選択率はシクロヘキサノン59%及びシクロヘキサノール41%であった。

- 5 実施例14、20、21及び22におけるフェノールの水素化条件と転化率及び生成物の選択率との関係を表2に示す。反応温度：80℃、反応時間：10分及び二酸化炭素圧力：10MPaの反応条件下では1～9MPaの間で、水素圧力が高くなるに従って、転化率は14～70%の間で増加し、一方、シクロヘキサノンの選択率は76～59%の間で減少する傾向を示した。

表2

試料	水素圧力 (MPa)	転化率 (%)	シクロヘキサノン 選択率 (%)	シクロヘキサノール 選択率 (%)
実施例20	1	14	76	24
実施例14	3	35	68	32
実施例21	6	57	61	39
実施例22	9	70	59	41

基質原料：フェノール、反応温度：80℃、二酸化炭素圧力：10MPa、活性炭担持ロジウム触媒、反応時間：10分

## 15 実施例23

実施例14と同様に反応させて生成物を得た。ただし、二酸化炭素圧力を0.1MPaに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

20 水素圧力：3MPa

二酸化炭素圧力：0.1MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chem

i c a l s 製品) 0.0204 g

反応温度：80℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その  
5 結果、フェノールの転化率は37%であり、選択率はシクロヘキサノン  
76%及びシクロヘキサノール24%であった。

#### 実施例 24

実施例 14 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、二酸化炭素圧  
10 力：25.3 MPa に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：3 MPa

二酸化炭素圧力：25.3 MPa

15 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chem  
i c a l s 製品) 0.0209 g

反応温度：80℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その  
20 結果、フェノールの転化率は44%であり、選択率はシクロヘキサノン  
63%及びシクロヘキサノール37%であった。

実施例 14、23 及び 24 におけるフェノールの水素化条件と転化率  
及び生成物の選択率との関係を表 3 に示す。反応温度：80℃、反応時  
間：10分及び水素圧力：3 MPa の反応条件下では0.1～25.3  
25 MPa の間で、二酸化炭素圧力が高くなるに従って、転化率はやや増加  
する傾向を示し、一方、シクロヘキサノンの選択率は76～63%の間

で減少する傾向を示した。

表 3

試 料	二酸化炭素圧力 (MPa)	転化率 (%)	シクロヘキサノン 選択率 (%)	シクロヘキサノール 選択率 (%)
実施例 2 3	0. 1	3 7	7 6	2 4
実施例 1 4	1 0. 1	3 5	6 8	3 2
実施例 2 4	2 5. 3	4 4	6 3	3 7

基質原料：フェノール、反応温度：80℃、水素圧力：3MPa、活性炭担持ロジウム触媒、反応時間：10分

5

#### 実施例 2 5

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を 30 分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

10 基質原料：フェノール 0. 02 モル

水素圧力：3. 1 MPa

二酸化炭素圧力：10. 1 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量 5 %、Wako Chemicals 製品） 0. 0204 g

15 反応温度：80℃

反応時間：30分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は 55 % であり、選択率はシクロヘキサノン 67 % 及びシクロヘキサノール 33 % であった。

20

#### 実施例 2 6

実施例 1 4 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を 6

0 分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：3.1 MPa

5 二酸化炭素圧力：9.9 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals 製品） 0.0208 g

反応温度：80℃

反応時間：60分

10 得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は75%であり、選択率はシクロヘキサノン67%及びシクロヘキサノール33%であった。

#### 実施例 27

15 実施例 14 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を180分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

水素圧力：3.1 MPa

20 二酸化炭素圧力：10 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals 製品） 0.0205 g

反応温度：80℃

反応時間：180分

25 得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は91%であり、選択率はシクロヘキサノン

67%及びシクロヘキサノール33%であった。

実施例14、25、26及び27におけるフェノールの水素化条件と転化率及び生成物の選択率との関係を表4に示す。反応温度：80℃、水素圧力：3MPa及び二酸化炭素圧力：10MPaの反応条件下では  
5 反応時間10～180分の間で、反応時間が長くなるに伴って、転化率の値は35～91%に増加する傾向を示したが、シクロヘキサノンの選択率の値はほぼ67%で一定していることが判明した。

表 4

試 料	反応時間 (分)	転化率 (%)	シクロヘキサノン 選択率 (%)	シクロヘキサノール 選択率 (%)
実施例14	10	35	68	32
実施例25	30	55	67	33
実施例26	60	75	67	33
実施例27	180	91	67	33

基質原料：フェノール、水素圧力：3MPa、二酸化炭素圧力：10MPa、活性炭担持  
ロジウム触媒

10

## 実施例28

実施例22と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を30分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

15

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

水素圧力：9MPa

二酸化炭素圧力：10.3MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0209g

20

反応温度：80℃

反応時間：30分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は99%であり、選択率はシクロヘキサノン55%及びシクロヘキサノール45%であった。

## 5 実施例 29

実施例22と同様に反応させて生成物を得た。ただし、反応時間を60分に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02モル

10 水素圧力：9 MPa

二酸化炭素圧力：10.3 MPa

触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals製品） 0.0206g

反応温度：80℃

15 反応時間：60分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は100%であり、選択率はシクロヘキサノン22%及びシクロヘキサノール78%であった。

実施例22、28及び29におけるフェノールの水素化条件と転化率及び生成物の選択率との関係を表5に示す。反応温度：80℃、水素圧力：9 MPa及び二酸化炭素圧力：10 MPaの反応条件下では反応は急速に進行し、10～30分で転化率は70～99%に達しているが、シクロヘキサノンの選択率の値は59～55%であり、大きな変化は認められない。反応時間60分では転化率は100%であり、シクロヘキサノンの選択率は22%であった。表4の結果も合わせて考察すれば、  
25 本発明では、フェノールが存在する間はシクロヘキサノンの水素化反応

- はほとんど進行しないため、反応時間を長くしても転化率が増加するだけで、シクロヘキサノンの選択率は変化しないと推察される。転化率100%となり、反応系中にフェノールがなくなった時点で、シクロヘキサノンの水素化反応が進行してシクロヘキサノールの割合が急激に増加していくものと考えられる。

表 5

試 料	反応時間 (分)	転化率 (%)	シクロヘキサノン 選択率 (%)	シクロヘキサノール 選択率 (%)
実施例 2 2	1 0	7 0	5 9	4 1
実施例 2 8	3 0	9 9	5 5	4 5
実施例 2 9	6 0	1 0 0	2 2	7 8

基質原料：フェノール、反応温度：80℃、水素圧力：9 MPa、二酸化炭素圧力：10 MPa、活性炭担持ロジウム触媒

# 10 実施例 3 0

実施例 2 3 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、触媒をアルミナ担持ロジウム触媒に変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

(反応条件)

基質原料：フェノール 0.02 モル

15 水素圧力：3 MPa

二酸化炭素圧力：0.1 MPa

触媒：アルミナ担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals 製品） 0.0202 g

反応温度：80℃

20 反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、フェノールの転化率は43%であり、選択率はシクロヘキサノン



88%及びシクロヘキサノール12%であった。

### 実施例 3 1

実施例 2 2 と同様に反応させて生成物を得た。ただし、フェノールを  
5 シクロヘキサノンに変更して実施した。以下に、反応条件を示す。

#### (反応条件)

基質原料：シクロヘキサノン 0.02 モル

水素圧力：9 MPa

二酸化炭素圧力：10.1 MPa

10 触媒：活性炭担持ロジウム触媒（金属担持量5%、Wako Chemicals 製品） 0.0203 g

反応温度：80℃

反応時間：10分

得られた生成物に対してガスクロマトグラフを用いて分析した。その  
15 結果、シクロヘキサノンの転化率は100%であり、選択率はシクロヘキサノール100%であった。

### 産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明は、フェノール類の水素化方法に係るものであり、本発明により、二酸化炭素を反応に関与させたフェノールの水素化反応において、ロジウム及び／又はルテニウムを担持した触媒を用いることによって、従来技術より反応温度を下げる事が可能となり、触媒の活性低下を防ぐことができる。有害な有機溶媒を使用しない環境調和型のフェノールの水素化反応を提供できる。新たな担持金属触媒  
25 をフェノール類の水素化反応に適用してフェノール水素化プロセスを高効率化でき、低コスト化を実現することができる。反応に用いる触媒は

固体であるから、生成物が液体の場合は、生成物から簡単に分離でき、蒸留や溶媒抽出などによって精製できる。工業的に重要なフェノール類の水素化反応を環境調和型プロセスによって効率的に実施できる。

## 請求の範囲

1. 二酸化炭素を用いてフェノール類を水素化する方法において、二酸化炭素を用いてロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の存在  
5 下でフェノール類と水素を反応させて、フェノール類を水素化することを特徴とするフェノール類の水素化方法。
2. 反応温度 20～250℃で水素化させることを特徴とする請求項 1 に記載のフェノール類の水素化方法。
3. 反応圧力 0.2～100 MPa で水素化させることを特徴  
10 とする請求項 1 又は 2 に記載のフェノール類の水素化方法。
4. 触媒として、活性炭担持ロジウム触媒、アルミナ担持ロジウム触媒及び活性炭担持ルテニウム触媒から選ばれた少なくとも一種の担持触媒を用いることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。
5. 二酸化炭素として、温度 20～250℃及び圧力 0.1～  
15 50 MPa の二酸化炭素を用いることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。
6. 温度 20～250℃及び圧力 0.1～50 MPa の条件下の水素を用いることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のフ  
20 エノール類の水素化方法。
7. 二酸化炭素として、超臨界条件下の二酸化炭素を用いることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。
8. フェノール類の存在下で、水素圧力と二酸化炭素圧力を調  
25 節して、フェノール類の転化率及び／又はフェノール類の水素化化合物の選択率を制御することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載

のフェノール類の水素化方法。

9. フェノール類の非存在下で、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、シクロヘキサノン誘導体を水素化してフェノール類の水素化化合物の選択率を制御することを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

10. フェノール類の転化率が100%に到達した後、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、フェノール類の水素化化合物の選択率を制御することを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

- 10 11. フェノール類として、フェノール又はクレゾールを用いることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

12. クレゾールとして、メタークレゾール、オルトークレゾール及びパラークレゾールの少なくとも一種を含むクレゾールを用いることを特徴とする請求項11に記載のフェノール類の水素化方法。

13. フェノール類として、ナフトールを用いることを特徴とする請求項1から10のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

14. フェノール類の水素化物が、シクロヘキサノン誘導体類又はシクロヘキサノール誘導体類であることを特徴とする請求項1から13のいずれかに記載のフェノール類の水素化方法。

15. シクロヘキサノン誘導体類が、シクロヘキサノン、メタメチルシクロヘキサノン、オルトメチルシクロヘキサノン、パラメチルシクロヘキサノン又はテトラロンであり、シクロヘキサノール誘導体類が、シクロヘキサノール、メタメチルシクロヘキサノール、オルトメチルシクロヘキサノール、パラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフトール、5, 6, 7, 8-テトラヒ

ドロナフトール又はデカヒドロナフトールであることを特徴とする請求項 1 4 に記載のフェノール類の水素化方法。

1 6. 二酸化炭素を用いてシクロヘキサノン誘導体類を水素化する方法において、二酸化炭素を用いてロジウム及び／又はルテニウム担持触媒の存在下、反応温度 2 0 ～ 2 5 0 ℃及び反応圧力 0 . 2 ～ 1 0 0 M P a でシクロヘキサノン誘導体類と水素を反応させて、シクロヘキサノン誘導体類を水素化することを特徴とするシクロヘキサノン誘導体類の水素化方法。

1 7. フェノール類の非存在下で、水素圧力と二酸化炭素圧力を調節して、シクロヘキサノール誘導体類の選択率を制御することを特徴とする請求項 1 6 に記載のシクロヘキサノン誘導体の水素化方法。

1 8. シクロヘキサノン誘導体類が、シクロヘキサノン、メターメチルシクロヘキサノン、オルトメチルシクロヘキサノン、パラメチルシクロヘキサノン又はテトラロンであり、シクロヘキサノール誘導体類が、シクロヘキサノール、メターメチルシクロヘキサノール、オルトメチルシクロヘキサノール、パラメチルシクロヘキサノール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフトール、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフトール又はデカヒドロナフトールであることを特徴とする請求項 1 6 又は 1 7 に記載のシクロヘキサノン誘導体類の水素化方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004499

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C29/19, 29/145, 35/08, 35/36, 45/00, 49/303,  
49/323//B01J23/46, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C29/19-29/20, 29/145, 35/08, 35/36, 45/00, 49/303,  
49/323//B01J23/46, C07B31/00, 61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-117104 A (Bayer AG.), 25 April, 2000 (25.04.00), & EP 993866 A1 & DE 19847792 A1 & CA 2285828 A1	1-6, 8-15 7, 16-18
X Y	JP 2002-186854 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 July, 2002 (02.07.02), (Family: none)	1-6, 8-15 7, 16-18
Y	JP 10-168021 A (F. Hoffmann-La Roche AG.), 23 June, 1998 (23.06.98), & EP 841314 A1 & US 6002047 A & DE 59709382 T2 & BR 9705452 A & CN 1182067 A & ES 2191142 T3	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
16 June, 2004 (16.06.04)

Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004499

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-315037 A (Bayer AG.), 16 November, 1999 (16.11.99), & EP 939070 A1 & US 6255530 B1 & DE 19807995 A1	7
Y	JP 3-173842 A (Firmenich S.A.), 29 July, 1991 (29.07.91), & EP 427965 A2 & CA 2028385 A1 & DE 69009682 T2 & ES 2057314 T3 & US 5107038 A & US 5160498 A	16-18

2

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C07C 29/19, 29/145, 35/08, 35/36, 45/00, 49/303, 49/323//B01J 23/46, C07B 61/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C07C 29/19-29/20, 29/145, 35/08, 35/36, 45/00, 49/303, 49/323//B01J 23/46, C07B 31/00, 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-117104 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2000.04.25 & EP 993866 A1 & DE 19847792 A1 & CA2285828 A1	1-6, 8-15 7, 16-18
X Y	JP 2002-186854 A (株式会社日本触媒) 2002.07.02 (ファミリーなし)	1-6, 8-15 7, 16-18
Y	JP 10-168021 A (エフ・ホフマン・ラ ロシュ アーゲー) 1998.06.23 & EP 841314 A1 & US 6002047 A & DE 59709382 T2 & BR 9705452 A & CN 1182067 A & ES 2191142 T3	7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4 H

3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3441



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-315037 A (パイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1999. 11. 16 & EP 939070 A1 & US 6255530 B1 & DE 19807995 A1	7
Y	JP 3-173842 A (ファイルメニツヒ・ソシエテ・アノニム) 1991. 07. 29 & EP427965 A2 & CA 2028385 A1 & DE 69009682 T2 & ES 2057314 T3 & US 5107038 A & US 5160498 A	16-18